



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**PŘÍPRAVA VODIVÝCH DRAH BEZPROUDOVÝM
POKOVENÍM TIŠTĚNÝCH PREKURZORŮ**

FABRICATION OF CONDUCTIVE PATHS BY ELECTROLESS PLATING OF PRINTED PRECURSORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Silvia Kováčová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1358/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Silvia Kováčová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Příprava vodivých drah bezproudovým pokovením tištěných prekurzorů

Zadání bakalářské práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o prekurzorech pro bezproudové pokovení
2. Navrhněte a optimalizujte kapalnou formulaci prekuroru vhodnou pro materiálový tisk
3. Připravte vzorky vodivých drah bezproudovým pokovením vytištěného prekurzoru
4. Prostudujte vlastnosti připravených vzorků a optimalizujte proces jejich výroby

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Silvia Kováčová
student(ka)

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Predmetom tejto bakalárskej práce je príprava vodivých dráh bezprúdovým pokovovaním tlačných prekurzorov. Experimentálna časť sa zaoberá prípravou štandardných vzoriek na základe dĺžky času ponorenia v pomed'ovacom kúpeľi. Vrstvy prekurzoru boli nanesené pomocou technického pera na keramické korundové substráty. Jednotlivé substráty s vrstvou prekurzoru boli ponorené do pomed'ovacieho kúpeľa v rôznych časových intervaloch. Štruktúra vrstiev narastenej medi bola pozorovaná optickým mikroskopom a pomocou profilometru bola určená ich hrúbka.

ABSTRACT

The subject of this bachelor thesis is the preparation of conductive tracks by electroless plating of printed precursors. The experimental part deals with the preparation of standard samples based on the length of immersion time in the coppering bath. The precursor layers were applied with a technical pen to ceramic corundum substrates. The individual precursor layer substrates were immersed in the coppering bath in various time intervals. The structure of the grown copper layers was observed by an optical microscope and their thickness was determined by a profilometer.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

prekurzor, atramentová tlač, bezprúdové pokovovanie, vodivé dráhy, plošný odpor, merný odpor

KEY WORDS

precursor, inkjet printing, electroless plating, conduction tracks, sheet resistance, resistivity

KOVÁČOVÁ, Silvia. *Příprava vodivých drah bezproudovým pokovením tištěných prekurzorů* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116373>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Petr Dzik.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje boli správne a úplne citované. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

Touto cestou by som sa chcela poďakovať svojmu vedúcemu bakalárskej práce prof. doc. Ing. Petr Dzik Ph.D. za jeho konzultácie, odbornú pomoc a rady, ktoré mi poskytol počas písania práce. Moja vďaka patrí aj celému kolektívu laboratória 3078, rodine a priateľom, ktorí ma podporovali počas štúdia.

OBSAH

1	ÚVOD.....	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ.....	8
2.1	Úvod do problematiky	8
2.1.1	Vodivé dráhy	8
2.1.1.1	Kovové stopy	8
2.1.1.2	Atramentové farby pre bezprúdové pokovovanie	9
2.1.2	Materiálová tlač	9
2.1.2.1	Dimatix Materials Printer DMP-2850.....	10
2.1.2.1.1	Cartridge (zásobník) Dimatix.....	10
2.2	Použité analytické metódy	11
2.2.1	Profilometrická analýza.....	11
2.2.2	Optická mikroskopia	12
2.2.3	Ultrafialové žiarenie	13
2.2.4	Merný a plošný elektrický odpor	13
2.2.4.1	Merný a plošný elektrický odpor	13
2.3	Súčasný stav riešenia problematiky	14
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	16
3.1	Použité chemikálie, laboratórne vybavenie a software.....	16
3.1.1	Použité chemikálie	16
3.1.2	Použité laboratórne vybavenie	16
3.1.3	Použitý software.....	16
3.2	Príprava kúpeľa, Pd atramentu a štandardných vzoriek	17
3.2.1	Príprava pomed'ovacieho kúpeľa	17
3.2.2	Príprava Pd atramentu, vlastného Pd prekurzoru	17
3.2.3	Príprava štandardných vzoriek	18
3.2.3.1	Nanášanie vrstiev Pd nanočastíc	18
3.2.3.2	Tvrdnutie vzoriek pod UV lampou	18
3.3	Vytvorenie časového radu	19
3.4	Meranie elektrického odporu.....	19
3.5	Charakterizácia vrstiev medi.....	20
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA	22
4.1	Vzhľad vrstiev medi.....	22
4.1.1	Pozorovanie vrstvy medi optickým mikroskopom.....	22
4.1.2	Pozorovanie vrstvy vytvorením 3D mapy.....	23
4.2	Profilometrická analýza	24
4.3	Metodika práce.....	27

5	ZÁVER.....	30
6	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	31
7	ZOZNAM SKRATIEK A POUŽITÝCH SYMBOLOV	33

1 ÚVOD

Atramentová tlač je bezkontaktná technika a obraz sa dá ľahko vytvoriť na podklade pomocou lacnej tlačiarne riadenej počítačom. Atramentová tlač môže byť použitá pri nanášaní elektrolytických kovov. Využíva sa alternatívny prístup k uloženiu kovových obvodových vedení, ktoré využívajú priamu tlač kovových koloidov používaných na operáciu elektrolytického pokovovania. Viaceré vrstvy musia byť vytlačené tak, aby sa premiešali a reagovali na vytvorenie jediného materiálu alebo tak, že vytvárajú diskrétné nezmiešané vrstvy.

Bezprúdové pokovovanie bolo definované ako regulované autokatalytické nanášanie spojitej vrstvy na katalytickom povrchu reakciou komplexnej zlúčeniny a chemického redukčného činidla. Táto metóda umožňuje jednoduchú prípravu vrstiev pomocou jednoduchého zariadenia.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Úvod do problematiky

2.1.1 Vodivé dráhy

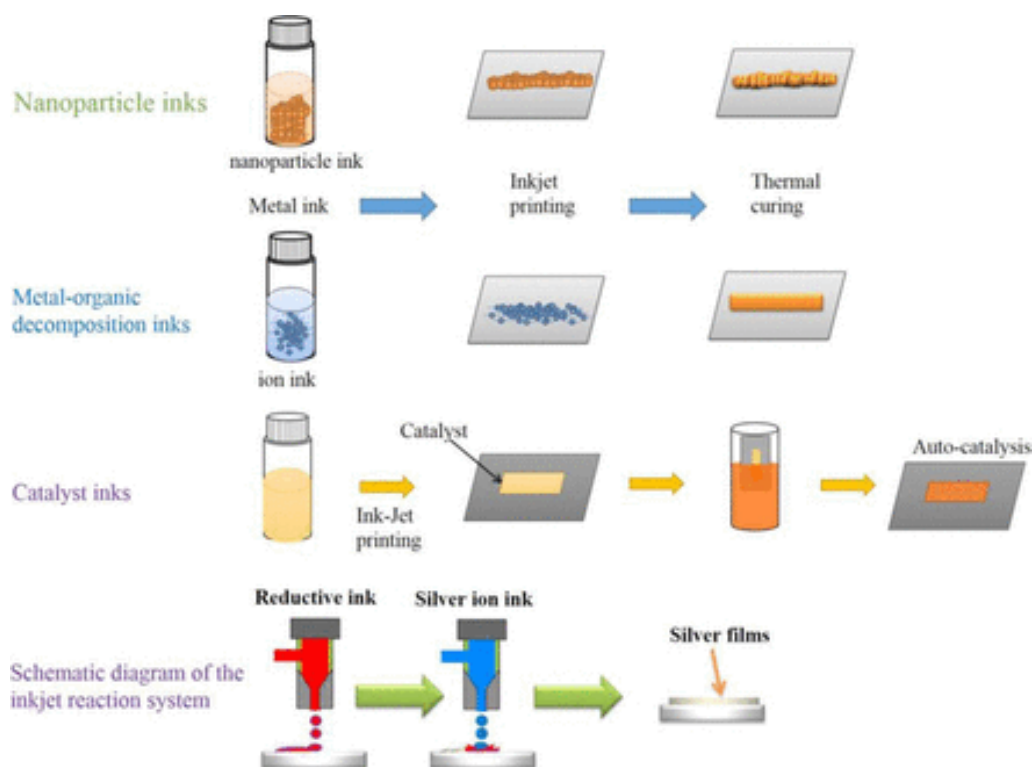
Tvorba tenkých vrstiev vzorov s vysokou presnosťou sa stala dôležitou výskumnou témou vzhľadom na rastúce potreby zdravotníckych a elektronických zariadení. Proces vývoja danej vrstvy pracuje pri vysokých teplotách a podtlaku¹, preto vyžadujú vysoké náklady na zariadenie a prevádzku zariadení. Na zníženie nákladov boli v súčasnosti navrhnuté rôzne spôsoby tlače na vytvorenie tenkých vrstiev s vysokými presnosťami pre lekárske alebo elektronické zariadenia. Táto takzvaná technológia tlačenej elektroniky môže skutočne znížiť výrobné náklady a vyrobiť trvanlivé zariadenia na flexibilných podkladoch. Jednou z výziev pre tlačenu elektroniku je nízka vodivosť tlačенých vodivých kovových kontaktov, ktoré existujú v takmer každom elektrickom zariadení. Na zlepšenie vodivosti tlačенých dráh, materiáloví vedci a inžinieri venovali svoje úsilie zlepšeniu nanoštruktúr vodivého materiálu, formulácií tlačových farieb a postupov tlače².

2.1.1.1 Kovové stopy

Existujú štyri hlavné typy atramentov na výrobu kovových dráh s metódami atramentovej tlače². Tieto typy sú znázornené na Obrázok 1. Výhody a nevýhody týchto atramentov sú uvedené v Tabuľka 1.

Tabuľka 1 – Výhody a nevýhody atramentov²

	Teplota spekania	Stabilita atramentu (zanášanie)	Zloženie rozpúšťadla	Kontrola hrúbky
Nanočasticové atramenty	>150 °C	slabá	mnohonásobné	nanášanie vrstvy
MOD atramenty	70 ~ 130 °C	dobrá	dvojdielne	nanášanie vrstvy
Katalyzátorové atramenty	25 ~ 100 °C	výborná	jednodielne	reakčné časy
Reakčný atramentový systém	izbová teplota	výborná	jednodielne	koncentrácie reakcií



Obrázok 1 – Typy atramentov na výrobu vodivých dráh²

2.1.1.2 Atramentové farby pre bezprúdové pokovovanie

Bezprúdové pokovovanie používa chemické redukčné činidlo na premenu kovových iónov na pevný kov. Pevná kovová vrstva pripevnená na pevnom povrchu mechanizmom autokatalýzy na povrchu kovu^{3,4}.

Všeobecný proces bezprúdového pokovovania zahŕňa: prípravu povrchu, povrchovú aktiváciu katalytických častíc na povrstvených povrchoch a bezprúdové pokovovanie na regeneráciu kovu na aktivovaných povrchoch. Zo všetkých aktivačných katalyzátorov poskytuje paládium (Pd) najrýchlejší katalytický účinok, a preto sa často používa pri bezprúdovom pokovovaní. Na výrobu medených vodivých dráh sú koloidné atramenty paládia (Pd), atramentovo tlačené na polymérnych substrátoch s následným bezprúdovým pokovovaním medi⁵ (Obrázok 1).

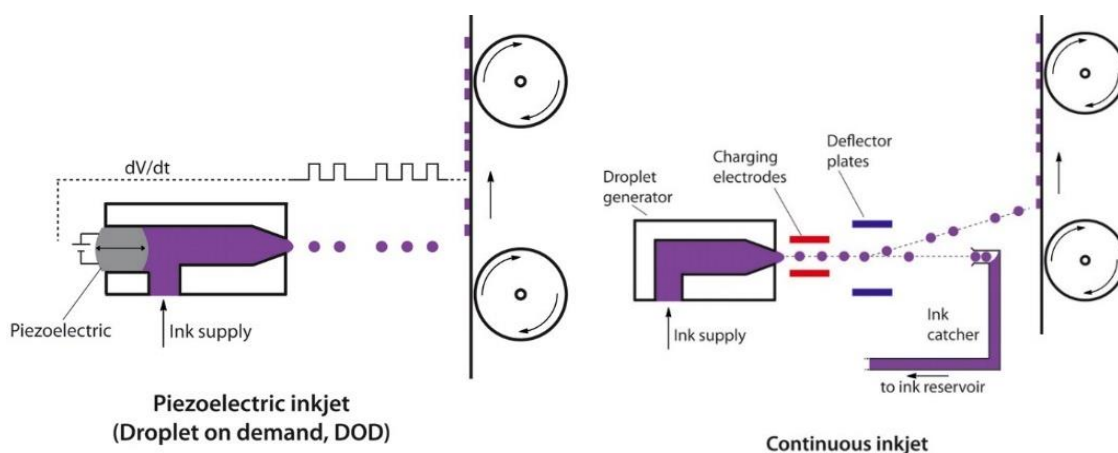
2.1.2 Materiálová tlač

Materiálová tlač znamená prenos motívu na substrát prostredníctvom fyzického kontaktu medzi objektom nesúcim motív a substrát. Výsledkom môže byť homogénna tenká vrstva, ovrstvené plošky alebo 3D mikroštruktúry.

Materiálová tlač sa používa na výrobu elektricky vodivých dráh, elektronických súčiastok ako sú napríklad kondenzátory, diódy, tranzistory a takisto sa využíva na výrobu biomateriálov (proteíny, nukleové kyseliny, neuróny) či keramických vrstiev.

Jednou z tlačových techník vhodnou pre materiálovú tlač je práve atramentová tlač. V atramentovej tlači sa používajú dva typy tvorby kvapiek, ako je znázornené na Obrázok 2, kde sa kvapôčky vytvárajú kontinuálne a odkláňajú sa na požadovaný bod (pixel) na substráte a na mieste, kde sú kvapôčky vyhodnené z trysky len za potreby bezprostredne pred pixelom

v danom čase. V prvom prípade môže byť rýchlosť veľmi rýchla, ale pretože sa používa len jedna tryska, existujú limity pre oblasť, ktorá môže byť zakrytá. Na druhej strane, systém DOD (drop on demand) vyžaduje veľa trysiek. Z priemyselného hľadiska je atramentová tlač relatívne novou metódou spracovania s určitými obmedzeniami rýchlosti a obmedzeniami pre varianty atramentu⁶.



Obrázok 2 – Grafické znázornenie princípov DOD (drop-on-demand) atramentovej tlače a kontinuálnej (nepretržitej) atramentovej tlače⁶

2.1.2.1 Dimatix Materials Printer DMP-2850

Táto tlačiareň je cenovo výhodná, je to v základe ľahko použiteľný systém na ukladanie vrstiev materiálov, Obrázok 3. Tlačiareň série DMP-2800 umožňuje nanášanie tekutých materiálov na substrát. s použitím jednorazovej atramentovej kazety. Tlačiareň môže vytvárať a definovať vzory na ploche asi 200 x 300 mm a zvládnuť podklady až do hrúbky 25 mm. Tento systém umožňuje jednoduchú tlač štruktúr a vzoriek na overovanie procesov a tvorbu prototypov⁷.



Obrázok 3 – Dimatix Materials Printer DMP-2850⁸

2.1.2.1.1 Cartridge (zásobník) Dimatix

FUJIFILM Dimatix vytvoril tlačovú hlavu, ktorá sa môže naplniť vlastnou kvapalinou a je okamžite schopná tlačiť aj vo vlastnom laboratóriu. Na minimalizáciu plytvania drahými

kvapalinami má každá zásobná nádržka objem 1,5 ml. Kazety sa dajú ľahko vymeniť, aby sa uľahčila tlač radu tekutín, Obrázok 4.

Zásobník sa skladá z dvoch komponentov: modul s kvapalinou a modul trysky⁷.



Obrázok 4 – Zásobník Dimatix⁷

2.2 Použité analytické metódy

2.2.1 Profilometrická analýza

Profilometrická analýza sa používa k určeniu mechanickej povahy povrchu, najmä drsnosti a kontinuity⁹.

K dispozícii sú dva hlavné typy profilometrov, kontaktné a bezkontaktné. Kontaktné profilometre používajú hrot (ihlu) pohybujúci sa po povrchu, aby sa zaznamenal profil povrchu. Hoci je táto tradičná metóda relatívne jednoduchá, má možné riziko ovplyvnenia čítania alebo dokonca poškodenia vzorky v dôsledku kontaktu. Bezkontaktné profilometre všeobecne používajú na skenovanie povrchu určitý typ lasera na vytvorenie profilu. Okrem toho, bezkontaktné profilometre zvyčajne generujú skôr povrchovú rovinu než len jednoduché líniové profily, čo umožňuje analýzu objemových strát⁹.

Kontaktný profilometer Bruker DektakXT (Obrázok 5) meria hrúbku tenkých vrstiev vzorovaných prvkov snímaním vychýlenia jemného dotykového hrotu, ktorý je snímaný v rozsahu výšok od 1 mm do 5 nm. Je schopný mapovať výškové stupne a zobrazovať topologické trojrozmerné obrazy substrátov v rozmedzí od 200 mm dosky až po malé kúsky¹⁰.

Špeciálny program Bruker's Vision 64 pre prevádzku a analýzu profilometra poskytuje rozsiahle užívateľsky definované funkcie pre rýchly a komplexný zber a rozbor údajov. Systém DektakXT môže v budúcnosti výrazne prispieť k pokrokom v oblastiach mikroelektroniky, polovodičov, solárnej energie, LED s vysokým jasom, lekárskej vedy a materiálových vied¹¹.



Obrázok 5 – Profilometer Bruker DektakXT¹⁰

2.2.2 Optická mikroskopia

Optická mikroskopia je technika používaná na pozorovanie vzorky pomocou zväčšovacej šošovky s viditeľným svetlom. Toto je tradičná forma mikroskopie, ktorá bola prvýkrát vynájdená pred 18. storočím a dodnes sa používa.

Optický mikroskop, niekedy tiež známy ako svetelný mikroskop, používa jednu alebo niekoľko šošoviek na zväčšenie obrazu malých vzoriek s viditeľným svetlom¹².

Mikroskop (Obrázok 6) musí splniť tri úlohy: vytvoriť zväčšený obraz vzorky, oddeliť detaily v obraze a urobiť detaily viditeľnými pre ľudské oko alebo fotoaparát. Táto skupina nástrojov zahŕňa nielen viacnásobné konštrukcie s objektívmi a kondenzátormi, ale aj veľmi jednoduché zariadenia s jedným objektívom, ktoré sú často držané v ruke, napríklad lupou¹³.



Obrázok 6 – Optický mikroskop¹⁴

K zobrazeniu sa využíva viditeľná časť spektra (s vlnovou dĺžkou 420 - 760 nm). Svetelný mikroskop umožňuje zväčšiť obraz vzorky až tisíckrát a rozlíšiť detaily až na úrovni 0,2 mikrometrov. Toto obmedzenie je dané vlnovou povahou svetla, teda ani v prípade použitia kvalitnejších či väčších šošoviek sa rozlišovacia schopnosť nezlepší. Pre kvalitné zobrazenie preparátu je potreba, aby ním prechádzalo svetlo, ktoré sa ďalej sústreďí na vzorku pomocou kondenzora a pri použití vhodnej kombinácie šošoviek sa obraz zaostruje na úroveň oka. Objektív tvorí sústava šošoviek s veľmi krátkou ohniskovou vzdialenosťou, ktorá vytvára skutočný, prevrátený a zväčšený obraz objektu, ten sa premieta medzi ohnisko okuláru a okulár.

Okulárom je potom tento obraz pozorovaný zdanlivo zväčšený. Výsledný obraz je teda zdanlivý, zväčšený a prevrátený¹⁵.

2.2.3 Ultrafialové žiarenie

Ultrafialové svetlo (UV) obsahuje elektromagnetické žiarenie, ktoré môže byť rozdelené na zložky podľa rozsahu vlnových dĺžok, od 100 nm do 280 nm je oblasť s vyššou energiou označovaná ako UV – C, alebo ak je pri 280 nm – 315 nm máme UV – B a 315 nm – 400nm UV – A.^{16,17}

UV – C žiarenie je najtvrdšie a zároveň karcinogénne. Má germicídne (dezinfekčné účinky), čo znamená, že je schopné ničiť choroboplodné organizmy. Z tohto dôvodu sa používa ako dezinfekcia a sterilizácia nemocničných sál.

UV – B žiarenie nesie stredný obsah energie a z väčšej časti je absorbované ozónovou vrstvou v atmosfére. Zložka UV – B primárne spôsobuje opálenie, ale jej účinky môžu byť aj škodlivé. Pri pôsobení na živé organizmy dochádza k dekompozícii bielkovín a organických zlúčenín. Tento jav môže viesť k narušeniu DNA a ku vzniku rakoviny. Toto žiarenie neprechádza sklom.

Žiarenie UV – A, nazývané aj dlhovlnné tvorí väčšinu UV žiarenia, ktoré prejde ozónovou vrstvou a dopadne na zemský povrch. Preniká hlboko do pokožky a taktiež prechádza sklom^{18,19}.

Vytvrdzovanie UV žiarením sa stalo uznávanou technológiou, ktorá našla svoje hlavné uplatnenie v oblasti náterového priemyslu, grafického umenia a mikroelektroniky. Zmena kvapalnej fázy na tuhú fázu prebieha v zlomku sekundy pri intenzívnom osvetlení pri teplote okolia²⁰.

2.2.4 Merný a plošný elektrický odpor

Od elektrického odporu závisí veľkosť prúdu, ktorý pri určitom napätí preteká prúdovým okruhom. Pod elektrickým odporom rozumieme pomer napätia medzi koncami vodiča a veľkosťou prúdu vo vodiči. Keď R je elektrický odpor vodiča, U je napätie v prúdovom okruhu a I je veľkosť prúdu, potom platí²¹ (1):

$$R = \frac{U}{I} \quad (1)$$

2.2.4.1 Merný a plošný elektrický odpor

Merný odpor ρ vyjadruje elektrický odpor vodiča dĺžky 1 m o priereze 1 m². Charakterizuje elektrickú vodivosť látky. Čím väčší je merný elektrický odpor, tým menšia je vodivosť danej látky²².

Plošný odpor R_s je mierou odporu tenkých vrstiev, ktoré majú rovnomernú hrúbku. Plošný odpor je aplikovateľný na dvojrozmerné systémy, v ktorých sa tenké vrstvy považujú za dvojrozmerné objekty²³.

V pravidelnom trojrozmernom vodiči môže byť odpor (2) zapísaný ako:

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{W \cdot t} \quad (2)$$

kde ρ je merný odpor, A je plocha prierezu, L je dĺžka. Plocha prierezu môže byť rozdelená na W šírku a t hrúbku²¹.

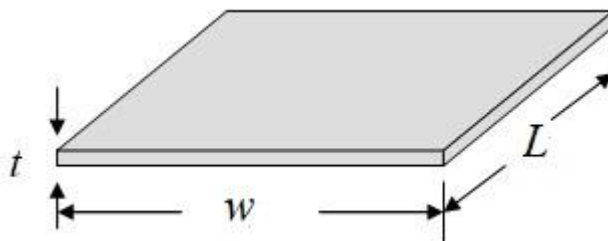
Po kombinácii merného odporu s hrúbkou sa potom môže odpor (3) zapísať:

$$R = \frac{\rho}{t} \frac{L}{W} = R_s \frac{L}{W} \quad (3)$$

kde R_s je plošný odpor. Ak je známa hrúbka vrstvy, tak merný odpor ρ (4) môže byť spočítaný vynásobením hrúbkou vrstvy²¹:

$$\rho = R_s \cdot t \quad (4)$$

Na Obrázok 7 je ukázaná geometria pre definovanie plošného odporu²⁴.



Obrázok 7 – Geometria plošného odporu²⁴

Plošný odpor sa udáva v Ω a merný odpor sa obyčajne vyjadruje v $\Omega \cdot m$. Hodnota $1,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ sa uvádza ako tabuľkový merný odpor medi²³.

2.3 Súčasný stav riešenia problematiky

Priama tlač funkčných elektronických materiálov môže poskytnúť novú cestu k lacnej výrobe integrovaných obvodov. Aby však bola užitočná, musí umožňovať kontinuálnu výrobu všetkých komponentov obvodu postupným nanášaním roztoku a krokom tlače v rovnakom prostredí²⁵.

Atramentová tlač je známa ako spôsob tlače textu a obrázkov na porézne povrchy. V posledných rokoch sa používa ako výrobná metóda na výrobu trojdimenzionálnych častí a skúma sa ako spôsob tlače elektrických a optických zariadení²⁶.

Študovalo sa niekoľko materiálov spracovateľných v roztoku, ako sú roztavené kovy, vodivé polyméry, organokovové zlúčeniny a suspenzie kovových nanočastíc.

Pd má veľký význam pre elektrochemické aplikácie kvôli svojej vysokej elektrokatalytickej aktivite a afinite k vodíku²⁷.

Jednou z dôležitých výziev aplikácie materiálov na báze paládia a aplikácie paládia v lacných elektrochemických systémoch súvisí s jej technikami nanášania. Zvyčajne sa materiály na báze Pd a Pd ukladajú hydrotermálnym rastom, elektrochemickou depozíciou, tepelnou oxidáciou a fyzikálnym pokovovaním pár. Tieto spôsoby spracovania vyžadujú veľké množstvo chemikálií, vysokotlakových komôr, vysokých teplôt a vákuového zariadenia. Na integráciu uložených materiálov do funkčných systémov sú tiež potrebné ďalšie kroky vzorovania. Výsledkom týchto krokov spracovania a vzorovania je nákladná výroba. Preto by sa mala vyvinúť menej komplikovaná a nákladovo efektívnejšia technika atramentovej tlače pre ukladanie Pd. Pri vývoji atramentov pre atramentovú tlač sa musia brať do úvahy dva dôležité parametre, viskozita a povrchové napätie.

Pri formulovaní nízkoviskózných Pd prekurzorov by sa mali zvážiť viaceré kritériá. Rozpúšťadlo by malo byť miešateľné s roztokom prekurzora. Obsah Pd by mal zostať vysoký, aby sa dosiahla silná a vodivá vrstva po jednom prechode. Rozpúšťadlo by malo mať povrchové napätie $\sim 30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ a viskozitu $< 9 \text{ cP}$. Aby sa zabránilo upchaniu trysiek spôsobeným rýchlym odparovaním rozpúšťadla, mali by sa použiť teploty tlačovej hlavy $< 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Rozpúšťadlo by malo mať teplotu varu $> 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, aby sa zabránilo rýchlemu sušeniu atramentu počas skladovania²⁸.

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Použité chemikálie, laboratórne vybavenie a software

3.1.1 Použité chemikálie

- Polyvinylpyrrolidon (C_6H_9NO)_n K15
- Etylénglykol C_2H_6O
- Demineralizovaná voda
- Dusičnan paládnatý $Pd(NO_3)_2 \cdot H_2O$
- Kyselina ethyléndiamíntetraoctová (chelaton II) $C_{10}H_{16}N_2O_8$
- Pentahydrát síranu meďnatého (modrá skalica) $CuSO_4$
- Hydroxid sodný NaOH
- Formaldehyd CH_2O
- Kyselina sírová H_2SO_4

3.1.2 Použité laboratórne vybavenie

- Laboratórne sklo
- Obyčajné váhy
- Miešačka magnetická MR Hei-Standart s ohrevom
- UV lampa
- Profilometer DektakXT
- pH meter
- Keramické korundové substráty
- Technické pero
- Optický mikroskop
- Ohmmeter

3.1.3 Použitý software

- Microsoft Word
- Microsoft Excel
- Vision 64
- Origin8
- Lightroom

3.2 Príprava kúpeľa, Pd atramentu a štandardných vzoriek

3.2.1 Príprava pomed'ovacieho kúpeľa

Na prípravu pomed'ovacieho kúpeľa (Obrázok 8) bol použitý článok Inkjet printing of palladium catalyst patterns on polyimide film for electroless copper plating od autorov Stephan Busato, Alberto Belloli a Paolo Ermanni²⁹, kde je popísaný samotný roztok a postup prípravy. Roztok bol pripravený rozpustením hydroxidu sodného (3,5 g / 100 ml), kyseliny etyléndiamíntetraoctovej (5,1 g / 100 ml) a pentahydrátu síranu meďnatého (2,5 g / 100 ml) vo vode, nato bol pridaný vodný roztok 36 % formaldehydu (0,4 ml / 100 ml) a nakoniec bolo upravené pH na 12,4 – 12,5 pridaním po kvapkách koncentrovanej kyseliny sírovej.



Obrázok 8 – Vlastný pomed'ovací kúpeľ

3.2.2 Príprava Pd atramentu, vlastného Pd prekursoru

Na prípravu prekursora bol použitý skôr optimalizovaný, vyskúšaný postup, ktorý vychádzal z vyššie uvedeného článku²⁹.

Roztok s paládiovými nanočasticami (Obrázok 9) bol pripravený zmiešaním 0,5 ml roztoku D, 9 ml etylénglykolu a 2 ml roztoku E. Roztok D obsahoval polyvinylpyrrolidon K15 a 10 hmot. % etylénglykolu, to znamená, že bolo zmiešané 10 g PVP a 90 g EG. Ďalej roztok E obsahoval 10 % vodný roztok $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, čo predstavuje 1 g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 9 g vody.

Hlavnú úlohu pri príprave vlastných Pd nanočastíc zohrala práve teplota. Roztok bol zahriaty na 150 °C, aby jednotlivé časti predpripravených roztokov spolu dostatočne zreagovali.

Príprava bola veľmi zdĺhavá a časovo náročná, keďže dlho nebolo jasné prečo tento prekursor nechce fungovať. Dôležité bolo zistiť správny pomer spomínaných roztokov D, E a EG. Ďalej bola testovaná tepelná fixácia UV lampou. Najideálnejší čas tepelnej fixácie substrátov s nanosenou vrstvou Pd prekursoru bol práve 30 minút za sucha a následne 30 minút v demineralizovanej vode. Nakoniec bola taktiež veľmi významná správna príprava spomínaného pomed'ovacieho kúpeľa. Taktiež bol značne podstatný vhodný pomer látok a vody. V neposlednom rade pri pomed'ovacom kúpeli hralo hlavnú úlohu pH roztoku, pri ktorom vrstva medi narastala najrýchlejšie.

Pripravený Pd prekursor ukázal, že dodržanie teplotného rozdielu je značne kritické a zrejme závisí práve na veľkosti častíc, aby fungoval. Pri výrobe bol kľúčový problém s reprodukovateľnosťou, čo mohlo byť taktiež citlivé na teplotný režim pri syntéze.



Obrázok 9 – Jednotlivé roztoky súčastou Pd prekursoru, zľava: hotový prekursor roztok D a roztok E

3.2.3 Príprava štandardných vzoriek

3.2.3.1 Nanášanie vrstiev Pd nanočastíc

Na prípravu štandardných vzoriek bolo použitých celkom päť keramických korundových substrátov o veľkosti 26 x 76 x 0,635 mm. Keďže Pd nanočastice bolo treba naniesť v čo najtenšej vrstve, využilo sa technické pero o hrúbke 0,5 mm. Roztok kvapalného prekursoru bol naplnený do pera a následne nanesený v čo najtenšej a zároveň dostačujúcej vrstve na keramické korundové substráty. Na každom keramickom korundovom substráte bolo nanesených pár rovných čiar Pd prekursoru, Obrázok 10.



Obrázok 10 – Pd prekursor nanesený technickým perom

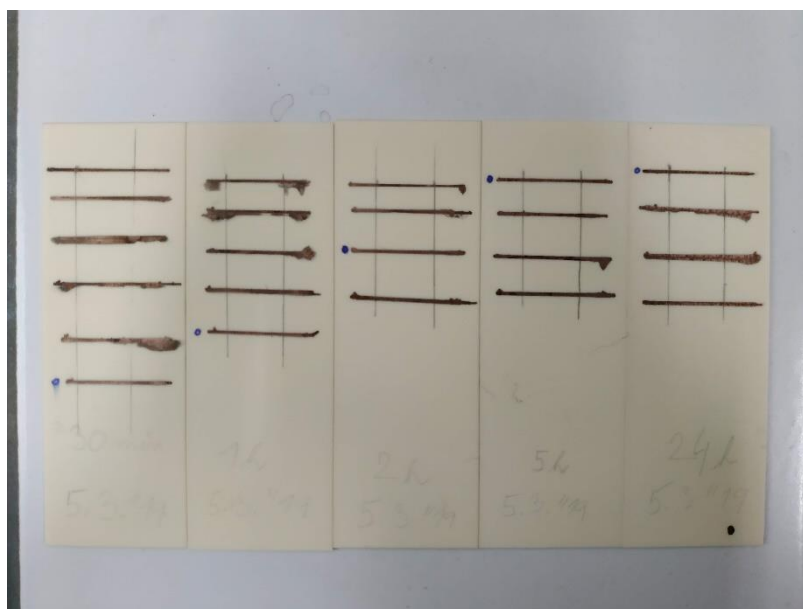
3.2.3.2 Tvrdnutie vzoriek pod UV lampou

Všetkých päť prichystaných keramických korundových substrátov bolo uložených do Petriho misky. UV lampa bola zapnutá najskôr na 15 minút. Pod UV lampou bola vložená 600 ml kadička, aby substráty boli v čo najbližšej blízkosti UV lampy. Nato Petriho miska so vzorkami bola vložená pod UV lampu na spomínanú 600 ml kadičku. Vzorky boli pod UV lampou

najskôr 30 minút. Po ubehnutom čase boli vzorky vytiahnuté a ponorené do demineralizovanej vody tak, aby sa malá vrstva demineralizovanej vody nachádzala nad substrátmi. Po pridaní demineralizovanej vody boli vzorky opäť vložené pod UV lampu na 30 minút. Po tomto čase bola demineralizovaná voda úplne vyparená.

3.3 Vytvorenie časového radu

Z takto predpripravených vzoriek bol vytvorený časový rad (Obrázok 11) a to tak, že všetkých päť keramických korundových substrátov s nanesenými vrstvami Pd prekursoru sme vložili do 250 ml pomed'ovacieho kúpeľa. Po 30 minútach bola z pomed'ovacieho kúpeľa vybraná jedna vzorka. Následne bola ďalšia vzorka vybraná po 1 hodine, 2 hodinách, 5 hodinách a nakoniec po 24 hodín. Už po 30 minútach sa dalo odpozorovať ako začína vrstva medi pomaly narastať. Spozorovalo sa, že najideálnejší čas ponorenia bol práve 5 hodín.



Obrázok 11 – Časový rad, zľava: 30 min, 1 hod, 2 hod, 5 hod, 24 hod

3.4 Meranie elektrického odporu

Pomocou ohmmetru bol odmeraný elektrický odpor na každej linke časového radu. Na každej vzorke a jednotlivej vrstve narastenej medi bol meraný elektrický odpor 1 cm od seba vzdialený ako je naznačené na obrázku Obrázok 11. Hodnoty nameraných elektrických odporov sú uvedené v Tabuľka 2. Ako je vidieť v Tabuľka 2 jednotlivé hodnoty elektrických odporov s časom systematicky klesajú.

Tabuľka 2 – Hodnoty nameraných elektrických odporov pomocou ohmmetru

Čas	Linka	Elektrický odpor [Ω]	Priemer elektrického odporu [Ω]
30 min.	1.	41,1	19,3333
	2.	21,8	
	3.	10,5	
	4.	19,4	
	5.	11,2	
	6.	12,0	
1 hod.	1.	12,3	6,7000
	2.	7,0	
	3.	5,1	
	4.	4,3	
	5.	4,8	
2 hod.	1.	6,3	3,1250
	2.	2,1	
	3.	2,2	
	4.	1,9	
5 hod.	1.	1,4	1,2000
	2.	1,2	
	3.	1,1	
	4.	1,1	
24 hod.	1.	0,5	0,4500
	2.	0,4	
	3.	0,4	
	4.	0,5	

3.5 Charakterizácia vrstiev medi

Hrúbka narastenej medi bola charakterizovaná profilometrickou analýzou pomocou profilometra DektakXT. Všetky vzorky boli zmerané pri nastavení, ktoré je uvedené v Tabuľka 3. Z každého vzorku časového radu bola nájdená vyhovujúca jedna linka (označená modrou guľičkou na Obrázok 11) s vrstvou narastenej medi. Na vybranej linke bolo zmeraných 5 rôznych bodov vrstvy od seba približne rovnako vzdialených. Vrstva narastenej medi nebola rovnomerná. Meranie hrúbky narastenej vrstvy začalo prechodom meracieho hrotu po substráte, z ktorého hrot prešiel rozhraním substrát – vrstva, a pokračoval po povrchu vrstvy až po časť substrátu. Celková vzdialenosť merania sa teda rovnala súčtu vzdialeností substrátu

a vrstvy, ktorými hrot ihly prešiel. Štruktúra vrstvy bola charakterizovaná optickým mikroskopom.

Tabuľka 3 – Parametre nastavenia profilometru DektakXT pre profilometrické meranie

Parameter	Hodnota
Typ skenovania	Standart Scan
Rozsah	65,5 μm / 6,5 μm
Profil/ Tvar	Hills
Typ ihly	Radius: 12,5 μm
Sila ihly	0,6 mg
Vzdialenosť	2000 μm
Trvanie	10 sec
Rozlíšenie	0,666 μm
Vzorka	3000 pts
Rýchlosť	200 $\mu\text{m/s}$

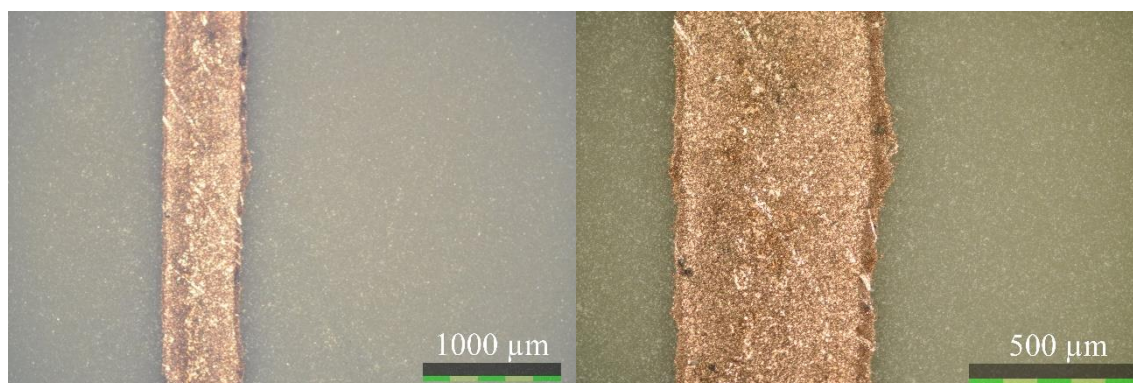
4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

4.1 Vzhľad vrstiev medi

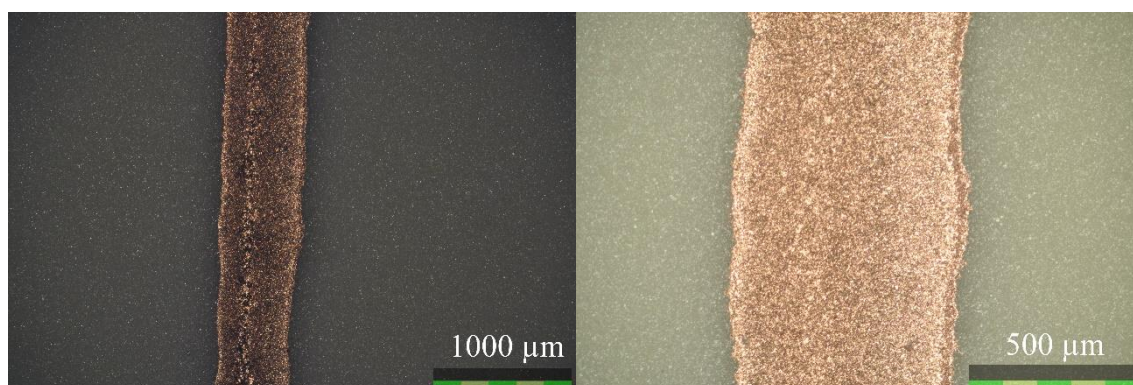
Vzhľad narastených vrstiev medi bol pre jednotlivý časový rad rozdielny a zároveň jednotlivé vrstvy narastenej medi neboli rovnomerné. Tento jav mohol byť spôsobený nerovnomerným nanosením Pd kvapalného prekursoru, keďže tieto nanočastice Pd boli nanosené technickým perom.

4.1.1 Pozorovanie vrstvy medi optickým mikroskopom

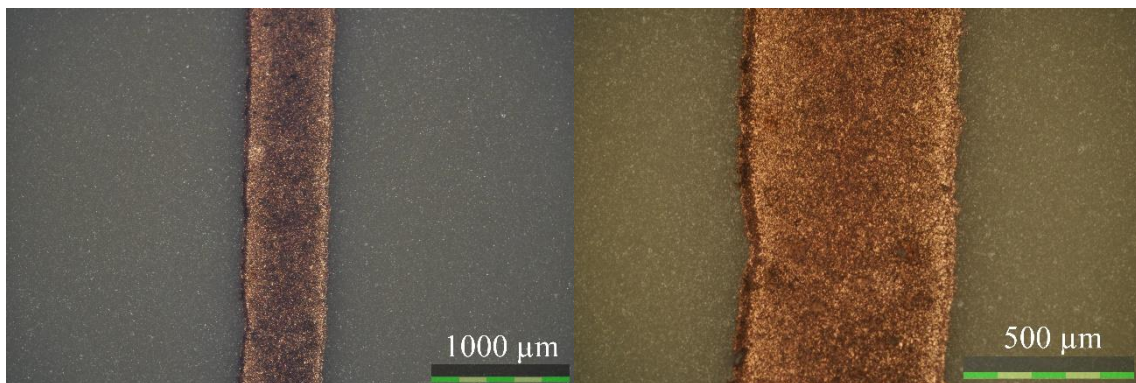
Z každého časového úseku bola dva krát odfotená označená linka (Obrázok 11) charakterizovaná profilometrickým meraním. Na linke bolo vybrané najviac vyhovujúce miesto, ktoré bolo odfotené celkom dva krát pri dvoch zväčšeniach. Fotografie boli vytvorené pri zväčšení 4x (1000 μm) a 10x (500 μm). Na obrázkoch: Obrázok 12, Obrázok 13, Obrázok 14, Obrázok 15, Obrázok 16, ktoré sú umiestnené nižšie možno vidieť výsledné snímky.



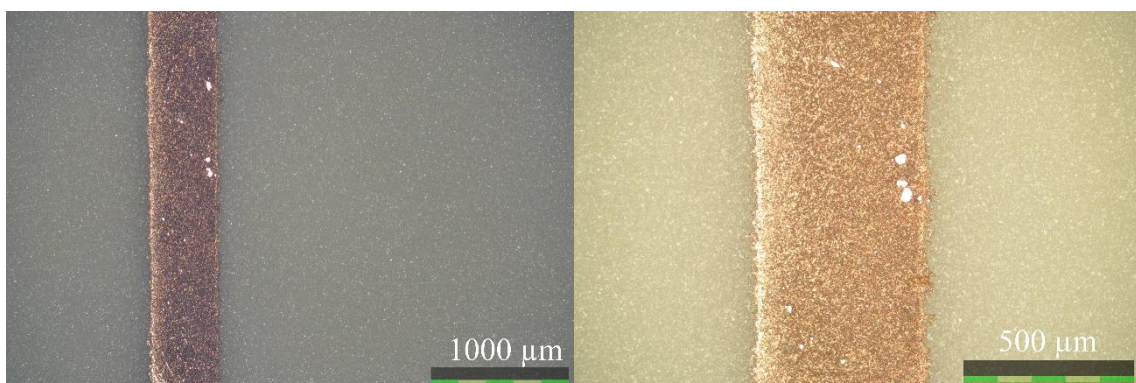
Obrázok 12 – Fotografie povrchu narastenej medi pri zväčšení 4x a 10x pre 30 min



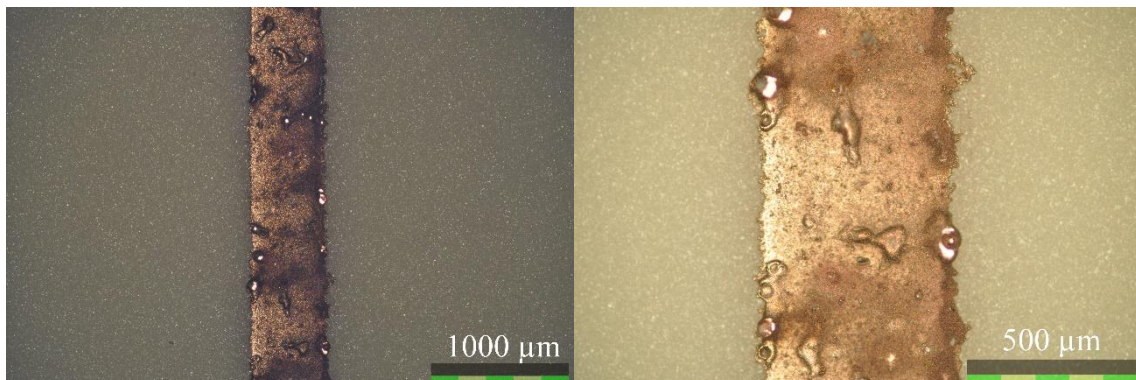
Obrázok 13 – Fotografie povrchu narastenej medi pri zväčšení 4x a 10x pre 1 hod



Obrázok 14 – Fotografie povrchu narastenej medi pri zväčšení 4x a 10x pre 2 hod



Obrázok 15 – Fotografie povrchu narastenej medi pri zväčšení 4x a 10x pre 5 hod



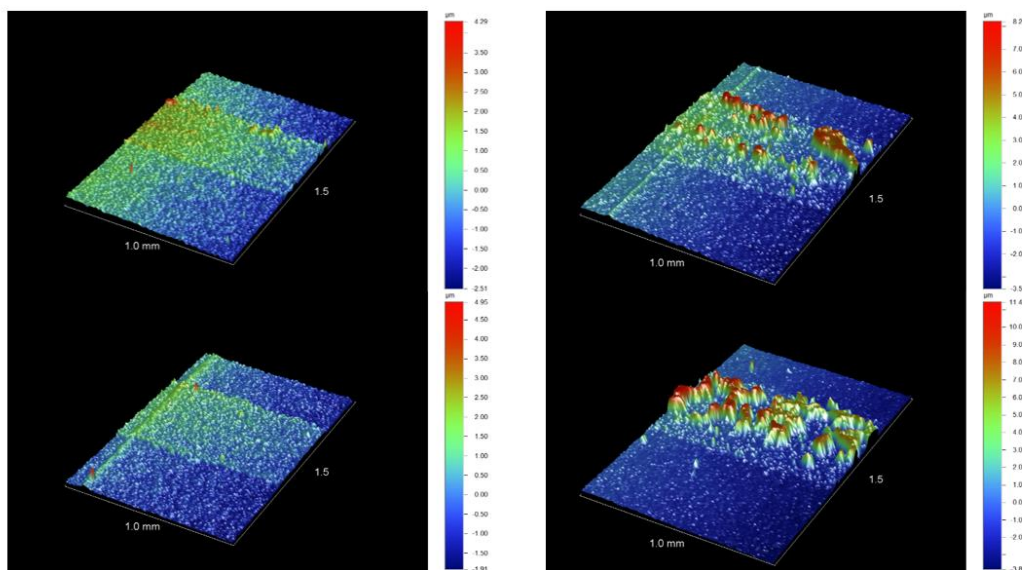
Obrázok 16 – Fotografie povrchu narastenej medi pri zväčšení 4x a 10x pre 24 hod

4.1.2 Pozorovanie vrstvy vytvorením 3D mapy

3D mapy boli vytvorené z jedného časového úseku, konkrétne z piatich hodín. Vzorka bola zmeraná pri nastavení profilometra, ktoré je uvedené v Tabuľka 4. Z tohto substrátu bola vybraná najviac vyhovujúca linka vyrastenej vrstvy medi. 3D mapy utvorené zo štyroch vhodných častí tejto linky. Na výsledných fotografiách 3D mapy možno vidieť ako nerovnomerne vyrástla meď, Obrázok 17.

Tabuľka 4 – Parametre pre profilometrické meranie 3D mapy

Parameter	Hodnota
Typ skenovania	Map Scan
Rozsah mapy	1000 μm
Rozlíšenie mapy	10 μm / trace
Počet stôp	100



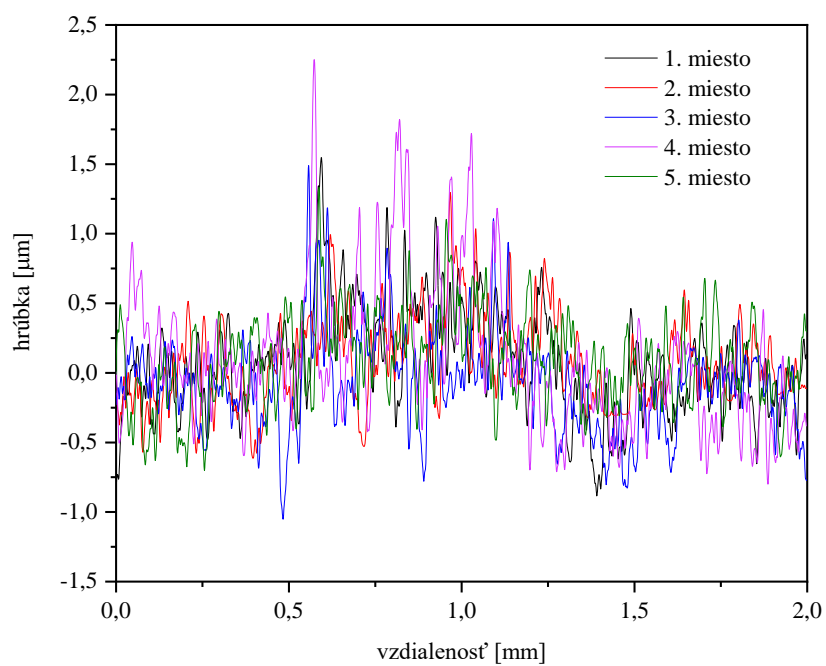
Obrázok 17 – Výsledné fotografie 3D máp zo štyroch miest linky

4.2 Profilometrická analýza

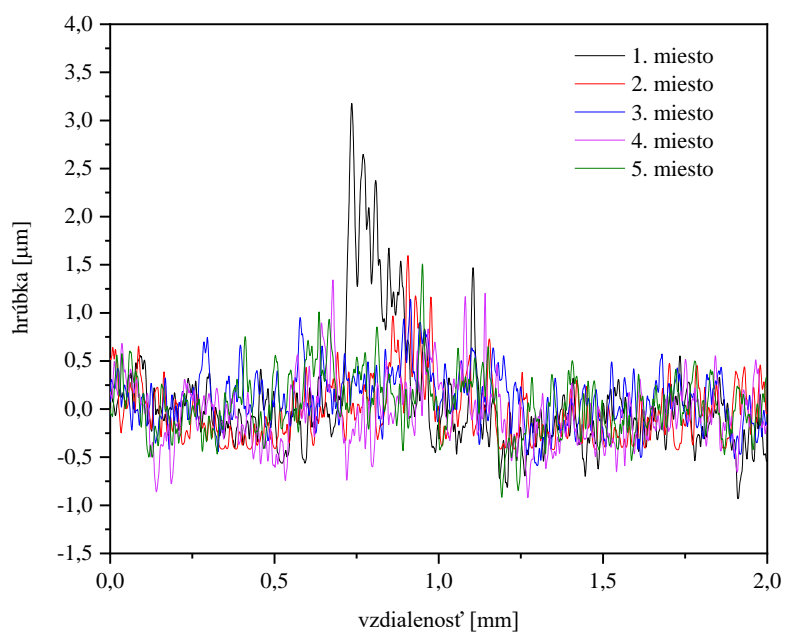
Hrúbka vytvorených vrstiev medi bola charakterizovaná profilometrickou analýzou pomocou profilometru DektakXT. Nastavenie prístroja je uvedené v Tabuľka 3. Hrúbka vrstiev sa zväčšovala s rastúcim časom ponorenia v pomed'ovacom kúpeli. Z jednotlivého časového radu bola vybraná jedna dostačujúca linka (označená na Obrázok 11), na ktorej bola primerane narastená vrstva medi. Na každej linke bolo vybraných päť miest približne rovnako od seba vzdialených. V nasledujúcich grafoch možno vidieť vrstvy jednotlivých častí časového radu.

Pomocou programu Origin8 boli zostrojené grafy závislosti hrúbky jednotlivých vrstiev na vzdialenosti meraných vrstiev.

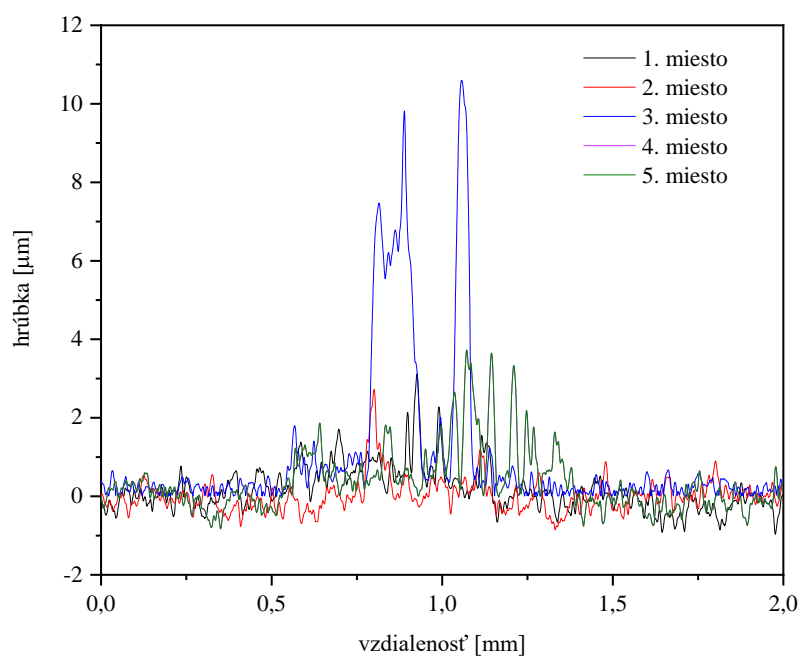
Na Obrázok 18 možno vidieť závislosť hrúbky vrstvy od šírky vrstvy pre časť časového radu, ktorý patrí 30 minútam. Na ďalších obrázkoch (Obrázok 19, Obrázok 20, Obrázok 21, Obrázok 22) možno vidieť grafy závislostí pre 1 hodinu, 2 hodiny, 5 hodín a napokon 24 hodín z časového radu.



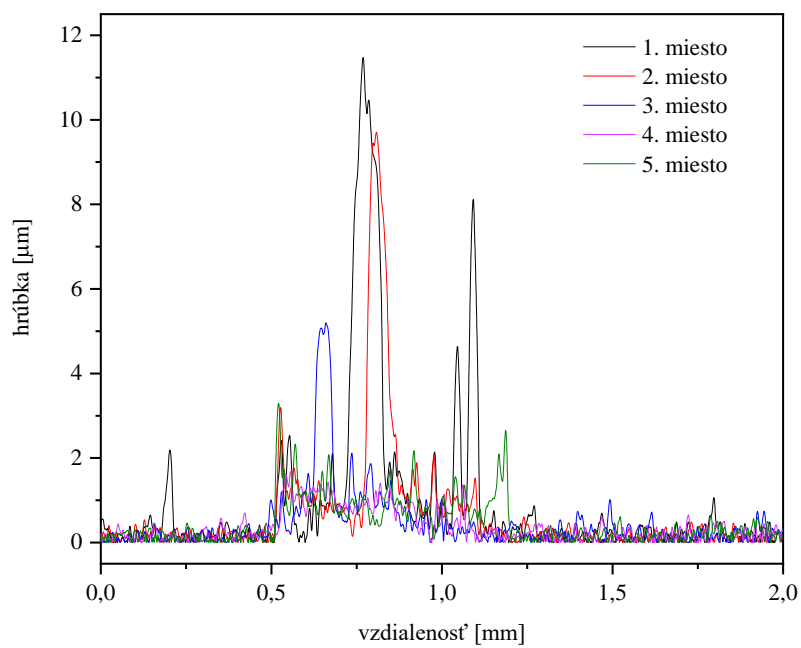
Obrázok 18 – Graf závislosť hrúbky na vzdialenosti meranej vrstvy pre 30 min z časového radu



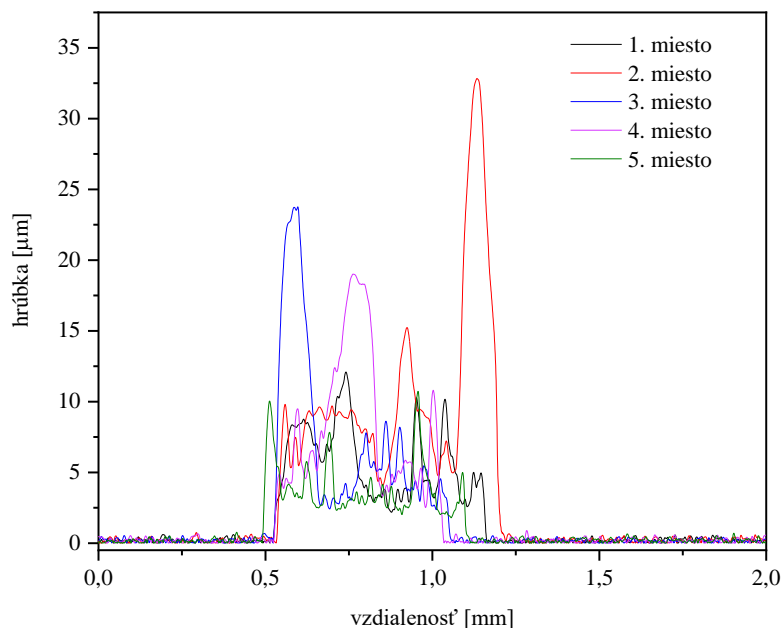
Obrázok 19 – Graf závislosť hrúbky na vzdialenosti meranej vrstvy pre 1 hod z časového radu



Obrázok 20 – Graf závislosť hrúbky na vzdialenosti meranej vrstvy pre 2 hod z časového radu



Obrázok 21 – Graf závislosti hrúbky na vzdialenosti meranej vrstvy pre 5 hod z časového radu



Obrázok 22 – Graf závislosti hrúbky na vzdialenosti meranej vrstvy pre 24 hod z časového radu

4.3 Metodika práce

V práci boli použité výpočty, ktoré vychádzali zo vzorcov odporu R a merného odporu ρ podľa rovnice (5)(6):

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{W \cdot t} \quad (5)$$

$$\rho = R_s t \quad (6)$$

kde R je odpor, ρ je merný odpor, L je dĺžka, A je plocha, W je šírka, t je hrúbka vrstvy a R_s je plošný odpor²³.

Na základe týchto rovníc (5)(6) bol vyjadrený a vypočítaný merný a plošný odpor vyjadrený podľa rovníc (7)(8):

$$\rho = \frac{R \cdot W \cdot t}{L} \quad (7)$$

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (8)$$

Z profilometrického merania bola zistená spoločná priemerná výška (hrúbka) t jednotlivých vrstiev a takisto i priemerná šírka W . Pomocou ohmmetru bol nameraný priemerný odpor R z jednotlivých liniek na substráte, ktorý bol meraný pri dĺžke L .

V Tabuľka 5 možno vidieť jednotlivé priemerné hodnoty daných veličín. Ako možno vidieť v Tabuľka 5 systematicky klesá hodnota elektrického odporu. Z hodnôt priemernej hrúbky

a času bol zostrojený graf závislosti hrúbky vrstvy na čase ponorenia v pomed'ovacom kúpeli, Obrázok 23. Zároveň v spomínanej tabuľke (Tabuľka 5) bola vypočítaná chyba merania pomocou funkcie v exceli STDEV, tzv. smerodajná odchýlka, ktorá bola takisto vyznačená v grafe, Obrázok 23.

Tabuľka 5 – Namerané a vypočítané jednotlivé priemerné hodnoty potrebné pre výpočet

čas	miesta	šírka W [mm]	hrúbka t [μm]	Elektrický odpor R [Ω]
30 min	1	0,9997	0,0759	
	2	0,9993	0,0770	
	3	0,9993	-0,0778	
	4	0,9993	0,0974	
	5	0,9993	0,0880	
priemer		0,9994	0,0521	19,3330
smerodatná odchýlka		0,0001	0,0731	1,9321
1 hod	1	0,9993	0,0782	
	2	0,9993	-0,0225	
	3	0,9993	0,1093	
	4	0,9993	-0,0456	
	5	0,9993	0,0532	
priemer		0,9993	0,0345	6,7000
smerodatná odchýlka		0	0,0662	0,6695
2 hod	1	0,9993	0,1631	
	2	0,9993	0,0165	
	3	0,9993	0,9617	
	4	0,9993	0,3578	
	5	0,9993	0,4372	
priemer		0,9993	0,3873	3,1250
smerodatná odchýlka		0	0,3609	0,3123
5 hod	1	0,9993	0,9586	
	2	0,9993	0,6745	
	3	0,9993	0,4521	
	4	0,9993	0,3743	
	5	0,9993	0,4664	
priemer		0,9993	0,5852	1,2000
smerodatná odchýlka		0	0,2365	0,1199
24 hod	1	0,9993	1,9306	
	2	0,9993	3,7282	
	3	0,9993	2,0719	
	4	0,9993	2,2339	
	5	0,9993	1,3225	
priemer		0,9993	2,2574	0,4500
smerodatná odchýlka		0	0,8915	0,0449
dĺžka L [cm]			1	

Príklad výpočtu merného a plošného odporu, ktorých výsledky sú zaznamenané v nasledujúcej Tabuľka 6, konkrétne pre 30 minút z časového radu:

$$\rho = \frac{R \cdot W \cdot t}{L} = \frac{19,333 \, \Omega \cdot 0,09994 \, \text{cm} \cdot 5,20953 \cdot 10^{-6} \, \text{cm}}{1 \, \text{cm}} = 1,0065 \cdot 10^{-5} \, \Omega \cdot \text{cm}$$

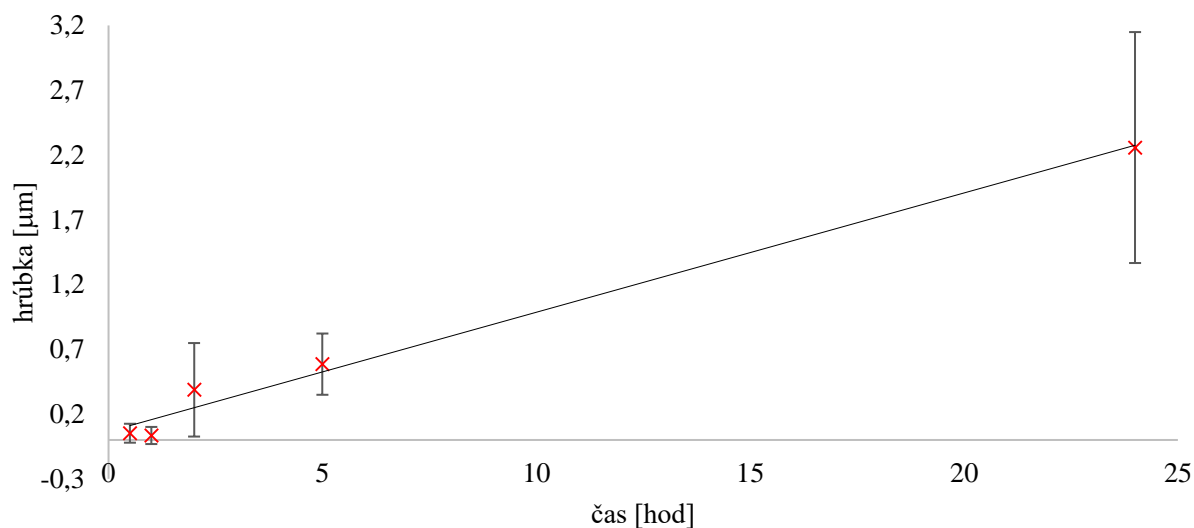
$$\rho = 1,00656 \cdot 10^{-7} \, \Omega \cdot \text{m}$$

$$R_s = \frac{\rho}{t} = \frac{1,00656 \cdot 10^{-5} \, \Omega \cdot \text{cm}}{5,2095 \cdot 10^{-6} \, \text{cm}} = 1,9321 \, \Omega$$

Tabuľka 6 – Výsledky výpočtov merného a plošného odporu

Časový rad	Výsledný merný odpor ρ [$\Omega \cdot \text{m}$]	Výsledný plošný odpor R_s [Ω]
30 min	$1,0066 \cdot 10^{-7}$	1,9321
1 hod	$2,3103 \cdot 10^{-8}$	0,6695
2 hod	$1,2094 \cdot 10^{-8}$	0,3123
5 hod	$7,0178 \cdot 10^{-9}$	0,1199
24 hod	$1,0152 \cdot 10^{-7}$	0,0449

Hodnota $1,7 \cdot 10^{-8} \, \Omega \cdot \text{m}$ sa uvádza ako tabuľkový merný odpor medi.



Obrázok 23 – Graf závislosti priemernej hrúbky na čase

5 ZÁVER

Cieľom tejto práce bolo preskúmať súčasný stav poznania o prekurzoroch pre bezprúdové pokovovanie. Bol navrhnutý a optimalizovaný kvapalný prekurzor vhodný pre materiálovú tlač. Experimentálna časť sa zaoberá prípravou vodivých dráh a roztoku pomed'ovacieho kúpeľa. Pripravené vzorky vodivých dráh bezprúdovým pokovovaním boli rozdelené na základe času.

Ako prvé bol vytvorený vyhovujúci kvapalný paládiový prekurzor. Tento prekurzor bol následne nanosený na keramické korundové substráty pomocou technického pera o šírke 0,5 mm. Vzorky boli následne vytvrdené pod UV lampu.

Nasledovala príprava pomed'ovacieho roztoku. Spomínané substráty boli vložené do pomed'ovacieho kúpeľa podľa určeného času a to tak, že prvá vzorka bola vytiahnutá po 30 minútach ponorenia. Ďalšie vzorky boli vytiahnuté po 1 hodine, 2 hodinách, 5 hodinách a nakoniec po 24 hodín.

Vrstva narastenej medi bola vidieť už po pár minútach v pomed'ovacom roztoku. Najprímeranejší čas ponorenia bol práve 5 hodín. Na vrstve medi bol zisťovaný elektrický odpor pomocou ohmmetru a to tak, že na každej linke vodivej dráhy sa odmeral odpor 1 cm od seba vzdialený. Ďalej bola štruktúra vrstvy narastenej medi pozorovaná optickým mikroskopom a profilometrickou analýzou bola charakterizovaná hrúbka vrstvy.

Zo zisteného priemerného odporu, hrúbky a šírky vrstvy bol vypočítaný merný (7) a plošný odpor (8). V exceli pomocou funkcie STDEV boli vyrátané jednotlivé smerodajné odchýlky (chyby) osobitných meraní.

Napokon boli pre jednotlivé linky z časových radov vytvorené závislosti hrúbky na šírke meranej vrstvy pre daný úsek z časového radu (Obrázok 18, Obrázok 19, Obrázok 20, Obrázok 21, Obrázok 22). Takisto bol vytvorený graf závislosti priemernej hrúbky na čase s označenými smerodajnými odchýlkami, Obrázok 23.

Bol pripravený paládiový prekurzor, ktorý funguje. Keďže nebola možnosť materiálovej tlače bolo použité technické pero na nanášanie kvapalného prekurzoru. Vrstvy narastenej medi boli veľmi drsné, čo možno vidieť na jednotlivých grafoch (Obrázok 18, Obrázok 19, Obrázok 20, Obrázok 21, Obrázok 22). Podaril sa vytvoriť taký kvapalný prekurzor, ktorý je vhodný naniesť materiálovou tlačou pre priame pokovovanie vodivých dráh z medi.

6 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDRODJOV

1. Reina A, Jia X, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters*. 2009;9(1):30-35.
2. Technology - Solid State Research; New Solid State Research Study Findings Recently Were Reported by Researchers at Shibaura Institute of Technology (Effect of Drying Condition of Emitting Layer Formed By Ink-jet Coating On Optical Property and Film Morphology of Polymer-based ...). *Electronics Newsweekly*. 2019.
3. Charbonnier M, Romand M, Goepfert Y, Léonard D, Bouadi M. Copper metallization of polymers by a palladium-free electroless process. *Surface & Coatings Technology*. 2006;200(18):5478-5486.
4. Kränzlin N, Ellenbroek S, Durán-Martín D, Niederberger M. Liquid-Phase Deposition of Freestanding Copper Foils and Supported Copper Thin Films and Their Structuring into Conducting Line Patterns. *Angewandte Chemie International Edition*. 2012;51(19):4743-4746.
5. Tseng C-C, Lin Y-H, Shu Y-Y, Chen C-J, Ger M-D. Synthesis of vinyl acetate/Pd nanocomposites as activator ink for ink-jet printing technology and electroless copper plating. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2011;42(6):989-995.
6. Søndergaard R, Hösel M, Angmo D, Larsen-Olsen TT, Krebs FC. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Materials Today*. 2012;15(1-2):36-49.
7. Innovation FVf. Dimatix Materials Printer DMP-2850. <https://www.fujifilmusa.com/index.html>. Published 2019. Accessed.
8. Happen AML. The Dimatix Materials Printer. <http://www.anexuscorp.com/ch/applications/inkjet/systems/3941-dimatix-materials-printer-dmp-2800>. Accessed.
9. Paepegaey A-M, Barker ML, Bartlett DW, et al. Measuring enamel erosion: A comparative study of contact profilometry, non-contact profilometry and confocal laser scanning microscopy. *Dental Materials*. 2013;29(12):1265-1272.
10. Technology NNIoS. NanoFab Tool: Bruker Dektak XT Profilometer. <https://www.nist.gov/laboratories/tools-instruments/nanofab-tool-bruker-dektak-xt-profilometer>. Published 2018. Accessed.
11. facility Nc. Bruker Dektak-XT Stylus Surface Profiling System. <https://ncmn.unl.edu/nanofab/Dektak.shtml>. Accessed.
12. Smith Y. What is Optical Microscopy? <https://www.news-medical.net/life-sciences/What-is-Optical-Microscopy.aspx>. Accessed.
13. Mortimer Abramowitz MWD. Anatomy of the Microscope: Introduction. <https://www.olympus-lifescience.com/en/microscope-resource/primer/anatomy/introduction/>. Accessed.
14. Nikon. Eclipse LV150N - Digital imaging combined with advanced optical system. https://www.nikonmetrology.com/en-gb/product/eclipse-lv150n?fbclid=IwAR2g8OIH-QL_B65dTdaOcu7rshi3YIWnpwLPAMa8_3O7l3gZqSNn8sbaoW0. Published 2017. Accessed.
15. education Mtsfm. Basic Concepts and Formulas in Microscopy. <https://www.microscopyu.com/>. Published 2019. Accessed.
16. D'Orazio J, Jarrett S, Amaro-Ortiz A, Scott T. UV radiation and the skin. *International journal of molecular sciences*. 2013;14(6):12222-12248.
17. Matsumura Y, Ananthaswamy HN. Toxic effects of ultraviolet radiation on the skin. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2004;195(3):298-308.

18. Milady's skin care and cosmetic ingredients dictionary, 2d ed. In. Vol 25. Portland: Ringgold Inc; 2001:n/a.
19. Lewis-Jones M. Sauer's Manual of Skin Diseases. *British Journal of Dermatology*. 2000;142(6):1268.
20. Decker C. UV-radiation curing chemistry. *Pigment & Resin Technology*. 2001;30(5):278-286.
21. Kuchling H. *Fyzika*. 2. upr. vyd. ed. Bratislava: Bratislava : Alfa vydavateľství technické a ekonomické literatury; 1980.
22. Dostál J. *Fyzika*. Vyd. 5. ed. V Brně: V Brně : VUT : VUTIUM; 1997.
23. Halliday D. *Fyzika. Svazek 2*. 2. přeprac. vyd. ed. Brno: Brno : VUTIUM; 2013.
24. Valdes LB. *Resistivity Measurements on Germanium for Transistors*. <http://lamp.tu-graz.ac.at/~hadley/sem/4pt/4pt.php>. Published 1954. Accessed.
25. Sirringhaus H, Kawase T, Friend RH, et al. High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits. *Science*. 2000;290(5499):2123-2126.
26. Calvert P. Inkjet Printing for Materials and Devices. *Chemistry of Materials*. 2001;13(10):3299-3305.
27. Chen A, Ostrom C. Palladium-Based Nanomaterials: Synthesis and Electrochemical Applications. *Chemical Reviews*. 2015;115(21):11999-12044.
28. Qin Y, Alam AU, Howlader MMR, Hu NX, Deen MJ. Inkjet Printing of a Highly Loaded Palladium Ink for Integrated, Low-Cost pH Sensors. *Advanced Functional Materials*. 2016;26(27):4923-4933.
29. Busato S, Belloli A, Ermanni P. Inkjet printing of palladium catalyst patterns on polyimide film for electroless copper plating. *Sensors & Actuators: B Chemical*. 2007;123(2):840-846.

7 ZOZNAM SKRATIEK A POUŽITÝCH SYMBOLOV

MOD	organokovový rozklad
UV	ultrafialové žiarenie
Pd	paládium
Cu	meď
R	elektrický odpor
U	napätie
I	prúd
R_s	plošný odpor
ρ	merný odpor
A	plocha
L	dĺžka
W	šírka
t	hrúbka
Ω	ohm
μm	mikrometer
mm	milimeter
cm	centimeter
m	meter
m^2	meter štvorcový
PVP	polyvinylpyrrolidon
EG	etylénglykol
$^{\circ}\text{C}$	stupeň celzia
sec	sekunda
min	minúta
hod	hodina
3D	trojrozmerný
DOD	system drop on demand
LED	luminiscenčná dióda
UV	ultrafialové žiarenie